

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(54) STYRENE-BASED RESIN COMPOSITION

(11) 2-308840 (A) (43) 21.12.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-131891 (22) 25.5.1989
 (71) DAICEL CHEM IND LTD (72) KENJI WATANABE
 (51) Int. Cl.⁵. C08L25/04, C08K7/00, C08K7/02

PURPOSE: To obtain the subject composition, capable of improving dimensional accuracy of molded products while maintaining impact resistance and high rigidity and having stable antistatic performance at a high level by blending specific carbon fiber with a filler composed of scaly glass flakes.

CONSTITUTION: A composition obtained by blending (A) 60-90wt.% styrene-based resin with (B) 10-40wt.% inorganic filler composed of carbon fiber containing 20-80wt.% thereof having ≥ 20 L/D and $5-20\mu\phi$ fiber diameter and scaly glass flakes containing 20-80wt.% thereof having $1-10\mu\text{m}$ thickness and $20-500\mu\text{m}$ size.

(54) FLUORORUBBER COMPOSITION

(11) 2-308841 (A) (43) 21.12.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-128625 (22) 24.5.1989
 (71) JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD (72) TADAAKI TANAKA(3)
 (51) Int. Cl.⁵. C08L27/12

PURPOSE: To obtain a composition, consisting essentially of a fluororubber and organic rubber and capable of providing crosslinked products excellent in extrudability, processability, heat, oil resistance, etc., and suitable as sealing materials, diaphragms, etc., in transports, such as automobiles and ships.

CONSTITUTION: A fluororubber composition obtained by blending 100 pts.wt. total amount of (A) 95-99.5 pts.wt. fluororubber (e.g. vinylidene fluoride-hexafluoropropylene copolymer) having preferably 30-150 Mooney viscosity and (B) 0.5-5 pts.wt. organic rubber having 10-200 Mooney viscosity other than the fluororubber with (C) a crosslinking agent (e.g. sulfur (derivative) or organic peroxide) for the organic rubber of the component (B). Furthermore, (D) a crosslinking agent for the fluororubber of the component (A) is blended and reacted while applying shearing deformation thereto.

(54) POST-COATING MATERIAL

(11) 2-308842 (A) (43) 21.12.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-130554 (22) 24.5.1989
 (71) DAINIPPON INK & CHEM INC(1) (72) HIROSHI AKIYAMA(3)
 (51) Int. Cl.⁵. C08L27/12, C08K9/04, C09D127/16

PURPOSE: To obtain a post-coating material, excellent in wettability, of glass fiber with a coating, etc., and suitable for coating galvanized sheet iron, etc., by blending glass fiber, etc., having the surface treated with a titanate-based coupling agent and then a silane-based coupling agent with a fluororesin-based coating.

CONSTITUTION: A post-coating material obtained by blending (A) 100 pts.wt. fluororesin-based coating with (B) 1-60 pts.wt. glass fiber of $1-30\mu$ diameter and $1-200\mu$ fiber length having the surface treated with a titanate-based coupling agent and then a silane-based coupling agent and (C) 5-30 pts.wt. plasticizer (e.g. dibutyl tartrate or dibutyl succinate).

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-308841

⑬ Int.Cl.⁹
C 08 L 27/12

識別記号
LGF

庁内整理番号
7445-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)12月21日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全9頁)

⑮ 発明の名称 フッ素ゴム組成物

⑯ 特 願 平1-128625

⑰ 出 願 平1(1989)5月24日

⑱ 発 明 者 田 中 忠 昭 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
⑱ 発 明 者 坂 井 正 人 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
⑱ 発 明 者 梅 田 逸 樹 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
⑱ 発 明 者 片 山 誠 三 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
⑲ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
⑳ 代 理 人 弁理士 白 井 重 隆

明 細 書

1. 発明の名称

フッ素ゴム組成物

2. 特許請求の範囲

(1) フッ素ゴム(I) 95重量部を超え99.5重量部以下と、フッ素ゴム以外の有機ゴム(II) 0.5重量部以上5重量部未満〔ただし、(I)+(II)=100重量部〕に、有機ゴム(II)の架橋剤を配合し、剪断変形を与えながら反応させて得られるフッ素ゴム組成物。

(2) 請求項1記載のゴム組成物に、フッ素ゴム(I)の架橋剤を配合した架橋可能なフッ素ゴム組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、フッ素ゴム組成物に関し、さらに詳細にはフッ素ゴムと有機ゴムを主成分とする押し出し性、加工性、耐熱性、耐油性、耐候性、耐圧縮永久歪性、耐圧縮荷重性に優れた架橋製品を提供することが可能なフッ素ゴム組成物および架橋可能なフッ素ゴム組成物に関する。

〔従来の技術〕

近年、ゴム材料の性能に対する要求は年々厳しくなっており、使用されるゴム素材の種類にも変化が生じている。ゴムのうちでも、フッ素ゴムは、耐溶剤性、耐熱性、耐薬品性、耐候性において他の特殊ゴムと比較して抜群の性能を有しており、工業用品、自動車、航空機分野においてその需要は年々増加している。

しかしながら、フッ素ゴムは、他の有機ゴムと比較すると効率的に加工するのが難しく、特にフッ素ゴムを押し出し成型して成型体を作ると、口金を通過したのちに膨張する傾向があり、その結果、口金の大きさより大きな成型体が生成する。このように、フッ素ゴムは、型膨張が大きいため、複雑な断面を有する製品を押し出し成型するのは非常に困難となる。従って、フッ素ゴムを押し出し成型する際には、ワックスタイプの押し出し成型助剤の添加および例えば120℃程度の高押し出し成型温度を提供し得る押し出し成型装置を選択しないと、得られる成型体は粗い外

靱を有することになるなどの問題があった。

また、特開昭62-4708号公報には、フッ化ビニリデンのフルオロエラストマーおよびフッ化ビニリデンと共重合し得るフッ素含有モノマーを部分架橋し、フッ素ゴムに混合することにより、押し出し性を改良する方法が提案されているが、この方法では、押し出し成型時の製品膨張の実質的な低減はできず、押し出し成型体の表面外観も悪い。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、前記従来の技術的課題を背景になされたもので、フッ素ゴムとフッ素ゴム以外の有機ゴムとをブレンドする際に、有機ゴムのみを実質的に架橋することにより、有機ゴムの分散粒径を小さくし、かつ両ゴムの界面での分子の相互侵入を増大させ、界面剝離を防止し、その結果、押し出し性、加工性に優れたフッ素ゴム組成物を提供すること、さらにこれを架橋してなる架橋製品の常態物性、耐熱性、耐油性、耐圧縮永久歪性、耐圧縮荷重性に優れた架橋可能なフッ素ゴム組成物

を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、フッ素ゴム(Ⅰ)95重量部を超え99.5重量部以下と、フッ素ゴム以外の有機ゴム(以下、単に「有機ゴム」という)(Ⅱ)0.5重量部以上5重量部未満〔ただし、(Ⅰ)+(Ⅱ)=100重量部〕に、有機ゴム(Ⅱ)の架橋剤(以下「架橋剤(Ⅱ)」という)を配合し、断続変形を与えながら反応させて得られるフッ素ゴム組成物(以下、単に「フッ素ゴム組成物」という)を提供するものである。

また、本発明は、このゴム組成物に、フッ素ゴム(Ⅰ)の架橋剤(以下「架橋剤(Ⅰ)」という)を配合した架橋可能なフッ素ゴム組成物(以下「架橋可能なフッ素ゴム組成物」という)を提供するものである。

本発明におけるフッ素ゴム(Ⅰ)は、例えば以下の含フッ素モノマーの組み合わせから得られるものである。

すなわち、フッ素ゴム(Ⅰ)とは、含フッ素モ

3

ノマーとして、ビニリデンフルオライド、ヘキサフルオロプロペン、ペンタフルオロプロペン、トリフルオロエチレン、トリフルオロクロロエチレン、テトラフルオロエチレン、ビニルフルオライド、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)、パーフルオロ(プロピルビニリデン)などを用い、さらにこれらと共重合可能なモノマーとして、アクリル酸エステルなどのビニル化合物、プロピレンなどのオレフィン化合物あるいはジエン化合物、塩素、臭素、ヨウ素を含有する含ハロゲンビニル化合物などを共重合したゴムを挙げることができる。

フッ素ゴム(Ⅰ)の具体例としては、フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン-四フッ化エチレン三元共重合体、四フッ化エチレン-プロピレン共重合体、四フッ化エチレン-フッ化ビニリデン-プロピレン三元共重合体などが挙げられる。

フッ素ゴム(Ⅰ)のムーニー粘度(M₁₊₁₀、100℃)は特に制限されるものではないが、好

4

ましくは30~150のものが用いられる。

次に、有機ゴム(Ⅱ)としては、ジエン系ゴム、エチレン-α-オレフィン(ジエン)系ゴム、アクリル系ゴム、ハロゲン化ポリエチレン系ゴム、エビハロヒドリン系ゴムなどが挙げられる。

この有機ゴム(Ⅱ)の具体例としては、エチレン-プロピレンゴム〔EP(D)M〕、天然ゴム(NR)、イソプレングム(IR)、クロロプレングム(CR)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)、ブチルゴム(IIR)、アクリル系ゴム(AR、エチレン-アクリルゴム、エチレン-酢酸ビニル-アクリルゴム)、ヒドリンゴム(CO、ECO)、クロロスルホン化ポリエチレン(CM、CSM)、エチレン-酢酸ビニルゴム(EVA)などが挙げられ、好ましくはEP(D)M、IIR、アクリル系ゴムである。

なお、有機ゴム(Ⅱ)には、ハロゲン原子、不飽和カルボン酸化合物、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、アリルグリ

5

6

シジルエーテルなどを共重合したもの、脂肪族共役ジエン部分の一部あるいは全部を水素添加したものであってもよい。

また、有機ゴム(Ⅱ)は、混練り作業性、フッ素ゴム(Ⅰ)との均一分散性などの面からムーニー粘度(M.L.V., 100℃)が10~200、好ましくは20~150、さらに好ましくは30~100の範囲のものが好適であり、このようなムーニー粘度の有機ゴム(Ⅱ)を用いることにより、安定した品質および特性を有するフッ素ゴム組成物を得ることできる。有機ゴム(Ⅱ)のムーニー粘度が前記範囲外にあると、混練り作業性、分散性が悪くなり、品質特性を維持することが困難となる。

本発明のフッ素ゴム組成物におけるフッ素ゴム(Ⅰ)と有機ゴム(Ⅱ)との重量比は、フッ素ゴム(Ⅰ)が95重量部を超え99.5重量部以下、好ましくは1~4重量部、有機ゴム(Ⅱ)が0.5重量部以上5重量部未満、好ましくは96~99重量部(ただし、(Ⅰ)+(Ⅱ)=100

重量部)であり、フッ素ゴム(Ⅰ)が95重量部未満ではフッ素ゴムの特性である耐熱性が劣るようになり、一方99.5重量部を超えると耐圧縮荷重性に劣り、また押し出し性の改良が不充分である。

次に、本発明において、フッ素ゴム(Ⅰ)および有機ゴム(Ⅱ)に混合し、有機ゴム(Ⅱ)を架橋するに際しては、有機ゴム(Ⅱ)の架橋剤(Ⅲ)のほか必要に応じて架橋促進剤、架橋助剤、促進助剤、架橋遅延剤などを併用してもよい。

この架橋剤(Ⅲ)としては、通常、有機ゴム(Ⅱ)の架橋剤として使用されるすべてが挙げられる。例えば、硫黄もしくはその誘導体または有機過酸化物、さらに樹脂加硫剤、キノイド系加硫剤などが挙げられる。具体的には有機ゴム(Ⅱ)を架橋し、フッ素ゴム(Ⅰ)を架橋し難い系を選択する。

架橋剤として使用される有機過酸化物としては、例えば2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサン-3、2,5-ジメチル

-2,5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサン、 α , α' -ビス(1-ブチルパーオキシ)-p-ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキサイド、ジ-1-ブチルパーオキサイド、1-ブチルパーオキシベンゾエート、1,1-ビス(1-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、p-クロロベンゾイルパーオキサイドなどであり、好ましくは2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサン-3、2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサン、 α , α' -ビス(1-ブチルパーオキシ)-p-ジイソプロピルベンゼンである。

これらの架橋剤(Ⅲ)の添加量は、硫黄の場合、本発明のフッ素ゴム組成物100重量部に対して、0.01~10重量部、好ましくは0.5~5重量部であり、前記有機過酸化物の場合、その添加量は、ゴム組成物100重量部に対して、0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重

量部である。架橋剤(Ⅲ)の使用量が少なすぎるとゴム成分の架橋密度が低く、機械的強度、耐油性、耐クリープ性が不充分となり、一方多すぎるとゴム成分の架橋密度が高くなりすぎ、得られる架橋可能なフッ素ゴム組成物の架橋物の伸びが低下する。

なお、有機ゴム(Ⅱ)の有機過酸化物架橋に際して、2官能性のビニルモノマーなどを架橋助剤として使用することできる。架橋助剤の選択は、使用する有機ゴム(Ⅱ)の種類により決まり、具体的には有機ゴム(Ⅱ)を架橋し、フッ素ゴム(Ⅰ)を架橋し難い系を選択する。

この架橋助剤としては、以下の化合物が挙げられる。すなわち、エチレングリコールジメタアクリレート、1,3-ブタンジオールジメタアクリレート、1,4-ブタンジオールジメタアクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタアクリレート、ポリエチレングリコールジメタアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、2,

2'-ビス(4-メタクリロイルジエトキシフェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジビニルベンゼン、N、N'-メチレンビスアクリルアミド、p-キノンジオキシム、p、p'-ジベンゾイルキノジオキシム、トリアジンジチオール、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ビスマレイミドなどである。

この架橋剤の使用量は、本発明のフッ素ゴム組成物100重量部に対し、通常、0.1~20重量部、好ましくは0.5~7重量部である。

本発明において、フッ素ゴム(I)と有機ゴム(II)に架橋剤を添加する方法としては、特に制限はないが、(I)成分と(II)成分と架橋剤(II)とを同時に添加し混練りすることもできるし、あらかじめ(I)成分と(II)成分とを混合したのち、架橋剤(II)を加えることもできる。混合は、各種押し出し機、パンバリーミキサー、

ニーダー、ロールなどで温度：50~250℃、好ましくは100~200℃、時間：2分~1時間、好ましくは3分~45分程度混練りすることによって行うことができ、好ましい混練り方法としては、パンバリーミキサー、ニーダーなどのインターナルミキサーを用いる方法である。

この際、混練り温度が50℃未満で架橋してしまふと反応の制御が困難であり、一方250℃を超えるとゴムが劣化する傾向にある。

また、混練り時間が2分より短いと反応の制御が困難であり、均一な組成物が得られにくく、一方1時間を超えると混練りコストが上昇し好ましくない。

なお、架橋剤を添加する際の混練り温度は、通常、10~200℃、好ましくは20~150℃であり、有機過酸化物の場合には、その半減期が1分の温度以下であることが好適である。

以上のように、本発明における前記架橋は、混合している最中に行わなければならない。

すなわち、混合している最中には、剪断力がエ

11

ラストマーにかかるので、フッ素ゴム(I)あるいは有機ゴム(II)の分散粒子はより小さい状態を保ち、また界面での分子の絡み合いもより多く生じているためである。

この場合、剪断力を加えるのを止めると、フッ素ゴム(I)あるいは有機ゴム(II)の分散粒子どうしの会合が起き、粒径が大きくなり分子の絡み合いも減少することになる。

このように、混合と同時に有機ゴム(II)を架橋することにより良好な分散状態のまままで系を固定することができる。

なお、本発明のフッ素ゴム組成物は、(I)~(II)成分を主成分とするが、これ以外に通常使用される各種の配合剤を添加することができる。

これらの配合剤は、必要に応じて本発明のフッ素ゴム組成物を製造する過程において添加されてもよいし、組成物製造後に架橋可能なフッ素ゴム組成物を作製する際に添加されてもよい。

すなわち、補強充填剤および増量剤としては、例えばカーボンブラック、ヒュームドシリカ、湿

12

式シリカ、石英微粉末、ケイソウ土、亜鉛華、塩基性炭酸マグネシウム、活性炭酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、二酸化チタン、タルク、雲母粉末、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、アスベスト、グラファイト、ウォラストナイト、二硫化アスベスト、ポリテトラフルオロエチレン、ガラス繊維、有機補強剤、有機充填剤を挙げることができる。

分散助剤としては、高級脂肪酸およびその金属アミン塩；可塑剤としては、例えばフタル酸誘導体、アジピン酸誘導体、セバシン酸誘導体；軟化剤としては、例えば潤滑油、プロセスオイル、コールタール、ヒマシ油、ステアリン酸カルシウム；老化防止剤としては、例えばフェニレンジアミン類、フォスフェート類、キノリン類、クレゾール類、フェノール類、ジチオカルバメート金属塩類、ヒンダードアミン類；そのほか着色剤、紫外線吸収剤、難燃剤、発泡剤、スコーチ防止剤、粘着付与剤、滑剤などを任意に配合できる。

これらのフッ素ゴム組成物は、ロール、パンバ

13

14

リーミサーなどの通常の混練り機によって、フッ素ゴム(1)の架橋剤である架橋剤(1)、例えば有機過酸化物と架橋助剤、ポリオール系架橋剤、架橋促進剤、アミン系架橋剤を添加、混練りし、架橋可能なフッ素ゴム組成物を作製したのち、通常の架橋ゴム製造条件によって成形、架橋を行い、架橋ゴム製品となすことができる。

ここで、ポリオール系架橋剤としては、ポリヒドロキシ芳香族化合物、例えばヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールAFおよびこれらの塩などが好ましく用いられる。また、含フッ素脂肪族ジオールも用いることができる。

これらのポリオール系架橋剤の添加量は、フッ素ゴム組成物100重量部あたり、通常、0.1~20重量部、好ましくは1~10重量部程度である。

また、架橋促進剤としては、メチルトリオクチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、テトラヘキシルアンモニウムテトラフルオロボラートのごとき4級アンモニ

ウム化合物；8-メチル-1, 8-ジアザシクロ(5, 4, 0)-7-ウンデセニルクロリドのごとき4級アンモニウム化合物；ベンジルトリフェニルホスホニウムクロリド、m-トリフルオルメチルベンジルトリオクチルホスホニウムクロリド、ベンジルトリオクチルホスホニウムブロミドのごとき4級ホスホニウム化合物が好ましい。

この架橋促進剤の添加量は、フッ素ゴム組成物100重量部あたり、通常、0.2~10重量部程度である。

さらに、アミン系架橋剤としては、ヘキサメチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン、トリエチレンテトラミンなどの各種アルキルアミン類、アニリン、ピリジン、ジアミノベンゼンなどの各種芳香族アミン類およびこれらのアミン類のカルバミン酸、シンナミリデン酸などの脂肪酸の塩などを用いることができる。

このアミン系架橋剤の添加量は、フッ素ゴム組成物100重量部あたり、通常、0.1~10重量部、好ましくは0.5~5重量部程度である。

15

本発明において、架橋剤(1)の具体例としては、下記の組み合わせを挙げることができる。

①フッ素ゴム(1)が、フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体および/またはフッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン-四フッ化エチレン三元共重合体にジエン化合物または塩素原子、臭素原子もしくはヨウ素原子を含有する含ハロゲン化合物などを共重合したフッ素ゴムおよび/またはフッ化ビニリデン-プロピレン-四フッ化エチレン三元共重合体の場合、架橋剤(1)は、

- (1)ジアミン系架橋剤、
- (2)ポリオール系架橋剤、
- (3)有機過酸化物と架橋助剤

などが挙げられる。

②フッ素ゴム(1)が、フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体および/またはフッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン-四フッ化エチレン三元共重合体の場合、架橋剤(1)は、

- (1)ジアミン系架橋剤、
- (2)ポリオール系架橋剤

17

16

などが挙げられる。

③フッ素ゴム(1)が、四フッ化エチレン-プロピレン共重合体の場合、架橋剤(1)は、有機過酸化物と架橋助剤の組み合わせのみが挙げられる。

このようにして得られる架橋可能なフッ素ゴム組成物を架橋するには、通常、80~200℃で数分間~3時間、20~200kg/cm²の加圧下で一次架橋、さらに必要に応じて80~200℃で1~48時間、二次架橋して架橋ゴム製品とする。

以上のように、本発明のフッ素ゴム組成物は、前記のようなバンバリーミキサー、ニーダー、二本ロールなどの混練り機器で均一に混練りすることができる。また、ロールによる架橋剤、架橋促進剤などの添加作業に際して、単にフッ素ゴムと有機ゴムとの混合物(充填剤などの添加剤を配合したのも含む)では、ロール巻きつけに多大の時間を要するが、本発明のフッ素ゴム組成物は、瞬時にロール巻きつけが可能であり、作業性の改善が顕著である。

18

さらに、本発明の架橋可能なフッ素ゴム組成物を架橋した架橋ゴム製品（ゴム弾性体）は、優れた耐熱性、耐油性、耐候性、圧縮永久歪、耐圧縮荷重性を有しており、一般工業、電気、化学分野への利用が可能である。

〔実施例〕

以下、実施例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明する。なお、実施例中、各種の測定は、次の方法に拠った。

押し出し特性試験の試験条件は、以下の方法で評価した。

押し出し機：今中機械工業株式会社製、

50mmφゴム用のガーベダイ使用
L/D=12

押し出し条件：温度 ホッパー=50℃

シリンダー=60℃

ヘッド=70℃

スクリー回転数=15rpm

この押し出し特性試験において、押し出し量（長さ）は1分間に押し出された長さ、押し出し

量（重さ）は1分間に押し出された量、ダイスウエルは断面積0.53cm²のガーベダイを使用し測定したものであり、押し出し肌の評価は、表面が平滑なものを○、凹凸のあるものを×として評価したものである。

また、初期物性、老化試験、圧縮永久歪試験は、JIS K6301に準拠し、第1表に示した条件で評価した。

実施例1～14

第1表の配合処方に従って、フッ素ゴム（Ⅰ）および有機ゴム（Ⅱ）、加工助剤（ステアリン酸ナトリウム）を、順次、ゴムミキサー（50～150℃、60rpm）に投入し、混練りし、均一状態になった時点で、架橋剤（Ⅱ）として有機過酸化物であるパーカドックス14（α、α'-ビス（t-ブチルパーオキシ）-p-ジイソプロピルベンゼン、化薬ヌーリー株式会社製、実施例1～6、9～14に使用）、バルノックAB（アンモニウムベンゾエート、大内新興化学工業株式会社製、実施例8に使用）、タッキロール250-1（アルキル

19

フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、住友化学工業株式会社製、実施例7に使用）、架橋助剤としてトリアリルイソシアヌレート（日本化成株式会社製、実施例12に使用）を加えて混練りし、再び均一状態になったのち、温度を170～180℃に昇温させ、練りトルクおよびゴム温度がほぼ一定になったのち（約10～20分後）、老化防止剤としてノクラックCD（大内新興化学工業株式会社製）、充填剤としてMTカーボン（実施例1～10、12～14に使用）、ニアシールLP（日本シリカ工業株式会社製、実施例11に使用）、さらにシランカップリング剤TSL8370（ア-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、東芝シリコン株式会社製、実施例11に使用）を添加してさらに混練りし、再び均一状態になったのち、排出した。

次に、このようにして得られたシートを、再び二本ロールに巻きつけ、第1表に示す架橋剤（Ⅰ）架橋助剤などのその他の配合薬品を加えて混練りしたものについて、プレス架橋（100～150kg/cm²、170℃×20分加熱加圧）したのち、

21

20

さらにオープンで200℃×4時間二次架橋し、架橋物性を測定した。結果を併せて第1表に示す。

比較例1～2

第1表に示した配合処方により、混練り中に有機ゴム（Ⅱ）を架橋させる目的で添加する架橋剤（Ⅱ）を配合しない以外は、実施例1と同様にしてフッ素ゴム組成物を作製し、評価した。

配結果を第1表に示す。

比較例3

ゴム成分として、フッ素ゴム（Ⅰ）であるJSR アフラス150Pのみを使用し、有機ゴム（Ⅱ）を配合しない以外は、実施例1と同様にフッ素ゴム組成物を作製し、評価した。

結果を第1表に示す。

（以下余白）

22

第 1 表

実 施 例																		比 較 例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	1	2	3			
配合処方	Zグロム(Ⅰ) JSRアラス150P ^{※1} (日本合成ゴム(株)) ハイテンE60 ^{※2} (デュボンプ社製) 粘着ゴム(Ⅰ) JSR EP02P ^{※3} (日本合成ゴム(株)) エピクロマ-HG ^{※4} (大阪特殊(株)) JSR AR201 ^{※5} (日本合成ゴム(株)) JSR SBR#1500 ^{※6} () JSR BR#01 ^{※7} () JSR NBR230S ^{※8} () JSR IIR268 ^{※9} () AR 42 ^{※10} (日本ゼオン(株)) EMULEX PM05 ^{※11} (三井ポリケミカル(株)) テンカCSM350 ^{※12} (電気化学工業(株)) 実施例(Ⅱ) パーカドックス14 (化重スリー(株)) パルナックAB (大分県工業(株)) トリアリルメチルシリレート クマール 250-1 実施例(Ⅲ)を含むその他の配合薬品 ステアリン酸ナトリウム 酸化マグネシウム#150 水酸化カルシウム ニアジニールLP M1カーボン TSL8370 ノッククCD パーカドックス14 トリアリルメチルシリレート キュラテイブ#20 (デュボンプ社製) キュラテイブ#30 (デュボンプ社製)																			
	97	-	97	97	97	97	97	97	97	-	97	-	95.5	99.5	97	-	98			
	3	-	3	3	3	3	3	3	3	-	3	2	4.5	0.5	3	2	-			
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
評価結果	270	278	250	242	239	245	253	241	280	267	280	255	230	252	180	175	185			
	335	350	300	350	330	345	350	335	340	340	340	332	350	340	345	330	350			
	52	55	54	51	56	53	54	53	55	52	52	54	50	55	102	105	112			
	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×			
	138	155	153	157	160	155	158	160	155	157	154	159	155	153	115	120	138			
	250	280	270	250	230	250	280	280	230	280	270	280	250	270	310	330	340			
	165	183	160	159	165	162	166	165	160	162	163	164	167	158	90	105	165			
	250	280	280	280	230	230	280	280	230	280	280	280	280	280	250	270	350			
	21	23	27	30	23	28	30	27	30	30	25	23	26	30	40	38	32			
	21	23	27	30	23	28	30	27	30	30	25	23	26	30	40	38	32			

- * 1) 四フッ化エチレン-プロピレン共重合体ゴム
 - * 2) フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体ゴム
 - * 3) エチレン-プロピレンゴム
 - * 4) ヒドリウム
 - * 5) アクリル系ゴム
 - * 6) スチレン-ブタジエンゴム
 - * 7) ポリブタジエンゴム
 - * 8) アクリロニトリル-ブタジエンゴム
 - * 9) ブチルゴム
 - * 10) アクリル系ゴム
 - * 11) エチレン-酢酸ビニル共重合体
 - * 12) クロロスルホン化ポリエチレン
- (発明の効果)

本発明のフッ素ゴム組成物は、フッ素ゴムと有機ゴムとを単独に混合したものに比較して、ロール加工性が極めて優れており、成形加工性が容易であり、また架橋可能なフッ素ゴム組成物を架橋した架橋製品についても、耐熱性、圧縮永久歪性、

耐圧縮荷重性に優れた特徴を有している。

本発明のフッ素ゴム架橋製品は、このような特性を有するため、自動車、船舶、航空機などの輸送機関における耐油、耐薬品、耐熱、耐スチーム、あるいは耐候用のパッキング、Ｏ－リング、ホース、その他のシール材、ダイヤフラム、バルブに、また化学プラントにおける同様のパッキング、Ｏ－リング、シール材、ダイヤフラム、バルブ、ホース、ロール、チューブ、耐薬品用コーティング、ライニングに、食品プラント機器および食品機器（家庭用品を含む）における同様のパッキング、Ｏ－リング、ホース、シール材、ベルト、ダイヤフラム、バルブ、ロール、チューブに、原子力プラント機器における同様のパッキング、Ｏ－リング、ホース、シール材、ダイヤフラム、バルブ、チューブに、一般工業部品における同様のパッキング、Ｏ－リング、ホース、シール材、ダイヤフラム、バルブ、ロール、チューブ、ライニング、マンドレル、電線、フレキシブルジョイント、ベルト、ゴム板、ウエザーストリップ、ＰＰＣ複写

2 4

機のロールブレードなどへの用途に好適である。

さらに、具体的な用途としては、(イ)自動車関連では、

- ①シール用途として、
- * キャブレターのニードルバルブの芯弁、
- * キャブレターのフランジガスケット、
- * パワーピストンパッキン、
- * 自動車ガソリン混合ポンプのＯ－リング、
- * シリンダーライナーのシール、
- * バルブステムのシール、
- * 自動変速機のフロントポンプシール、
- * リアアクスルピニオンシール、
- * ユニバーサルジョイントのガスケット、
- * スピードメーターのピニオンシール、
- * フートブレーキのピストンカップ、
- * トルク伝達のＯ－リング、オイルシール、
- * 排気ガス再燃焼装置シール、
- * ベアリングシール、
- * ガソリンポンプのＯ－リング、
- * ガソリンホースのシール、

2 5

- * カーエアコン用シール、
- ②ホース用途として、
- * 燃料ホース、
- * EGRチューブ、
- * ツインキャブチューブ、
- ③ダイヤフラム用途として、
- * ガソリンポンプのダイヤフラム、
- * キャブレターのセンサー用ダイヤフラム、
- ④その他の用途として、
- * 防振ゴム（エンジンマウント、排気部など）、
- * 再燃焼装置用ホース、
- (ロ)化学工業関連では、
- ①シール用途として、
- * 化学薬品用ポンプ、流動計、配管のシール、
- * 熱交換器のシール、
- * 硫酸製造装置のガラス冷却器パッキング、
- * 農薬散布機、農薬移送ポンプのシール、
- * ガス配管のシール、
- * メッキ液用シール、
- * 高温真空乾燥機のパッキン、

2 6

2 7

- * 製紙用ベルトのコロシール、
- * 燃料電池のシール、
- * 風洞のジョイントシール、
- ② ロール用途として、
- * 耐トリクレン用ロール（繊維染色用）、
- ③ ライニング、コーティング用途として、
- * アルマイト加工槽の耐蝕ライニング、
- * メッキ用マスクング治具コーティング、
- * ガソリントankのライニング、
- * 風洞のライニング、
- ④ その他の用途として、
- * 耐酸ホース（濃硫酸用）、
- * ガスクロマトグラフィー、pHメーターのチューブ結合部のパッキン、
- * 塩素ガス移送ホース、
- * 耐油ホース、
- * ベンゼン、トルエン貯槽の雨水ドレンホース、
- * 煙道のエクspansionジョイント（アスベスト布のコーティング）、
- （ハ）一般機械関連では、

- ① シール用途として、
- * 油圧、潤滑機械のシール、
- * ベアリングシール、
- * 乾式複写機のシール、
- * ドライクリーニング機器の窓、その他のシール、
- * 六フッ化ウラン濃縮装置のシール、
- * サイクロトロンのシール（真空）バルブなど、
- * 自動包装機のシール、
- ② その他の用途として、
- * 乾式複写機のベルト、
- * 空気中の亜硫酸ガス、塩素ガス分析用ポンプのダイヤフラム（公害測定器）、
- * スネークポンプライニング、
- * 印刷機のロール、ベルト、
- * 酸洗い用絞りロール、
- （ニ）航空機関連では、
- * ジェットエンジンバルブシステムシール、
- * 燃料供給用ホース、ガasketおよびOーリング
- * ローテーティングシャフトシール、

28

29

- * 油圧機器のガasket、
- * 防火壁シール、
- （ホ）船舶関連では、
- * スクリューのプロペラシャフト船尾シール、
- * ディーゼルエンジンの吸排気用バルブシステムシール、
- * バタフライバルブのバルブシール、
- * バタフライ弁の軸シール、
- （ヘ）食品、医療関連では、
- * プレート式熱交換器のシール、
- * 自動販売機の電磁弁シール、
- * 薬栓、
- （ト）電気関連では、
- * 新幹線の絶縁油キャップ、
- * 液封型トランスのベンチングシール、
- * 油井ケーブルのジャケット、
- などへの利用が挙げられる。

特許出願人 日本合成ゴム株式会社
代理人 弁理士 白井重隆

30